

白首乌的化学成分*

陈纪军 张壮鑫 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF CYNANCHUM AURICULATUM

Chen Jijun, Zhang Zhuangxin, Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

关键词 白首乌; 萝藦甙元; 凯底甙元

Key words *Cynanchum auriculatum*; Metaplexigenin; Kidjoranin

白首乌 (*Cynanchum auriculatum* Royle ex Wight), 又称耳叶牛皮消, 飞来鹤等^[1], 系萝藦科鹅绒藤属植物, 是常用中药, 具有养血益肝, 固肾益精, 乌须黑发和延年益寿等作用^[2]。据文献^[3]报道其含有较高的磷脂类成分和C₂₁甾体酯甙。对其临床药理研究表明白首乌总磷脂可以明显提高正常小鼠外周血T淋巴细胞的数量和促进淋巴细胞的转化^[3], 其C₂₁甾体酯甙对环磷酰胺引起的免疫受抑小鼠有一定的调整作用^[4]。但有关C₂₁甾体酯甙成分的化学结构未见报道, 我们首次对白首乌进行了化学研究, 从其粗甙的酸水解产物分离得到了四个C₂₁甾体酯基甙元, 经光谱测定和化学反应确定其结构分别为加加明 (gagamine 1), 告达庭 (caudatin 2), 萝藦甙元 (metaplexigenin 3), 凯底甙元 (kidjoranin 4)。有关其配糖体的研究工作将另文发表。

白首乌块根粉末用95%乙醇回流提三次, 每次四小时, 减压浓缩溶剂至干, 经用国产D₁₀₁型大孔吸附树脂柱层析, 水、95%乙醇、丙酮洗脱, 收集乙醇、丙酮洗脱液, 浓缩至干得粗甙。将粗甙溶于甲醇中, 加入等量5%盐酸水溶液, 水浴上回流两小时, 加入等甲醇量的水, 减压除去甲醇, 以5%氢氧化钠水溶液调至中性, 以乙酸乙酯萃取, 得粗甙元。粗甙元反复经硅胶柱层析 (洗脱剂: 丙酮-石油醚; 甲醇-氯仿交替使用) 和Mei gel, ODS Rp-18柱层析 (洗脱剂: 水-甲醇), F₂₅₄硅胶薄板和Rp-18反相薄板分离, 得到加加明 (1), 告达庭 (2), 萝藦甙元 (3), 凯底甙元 (4)。

化合物 (1), mp 180—184°C。分子式C₃₆H₄₃O₈N。UVλ_{max}^{EtOH} nm (lg ε): 204 (4.31), 218 (4.34), 282 (4.28)。IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3460 (OH), 1705 (C=O), 1632 (C=C), 1595, 1572, 1495, 1450 (苯环), 1285 (C-O-C)。¹H NMR δ (ppm): 1.38 (3H, s, 19-Me), 1.58 (3H, d, J = 6 Hz, 21-Me), 2.14 (3H,

s, 18-Me), 3.90 (1H, m, 3 α -H), 5.17 (1H, m, 6-H), 5.35 (1H, q, J = 6 Hz, 20-H), 5.38 (1H, dd, J = 10, 6 Hz, 12 α -H), 6.55 (1H, d, J = 16 Hz, Ar-CH=CH-), 7.20—7.60 (6H, m, Ar-H \times 5, 吡啶环 5-H), 7.85 (1H, d, J = 16 Hz, Ar-CH=CH-), 8.32 (1H, br.d, J = 8 Hz, 吡啶环 4-H), 8.85 (1H, br.d, J = 4 Hz, 吡啶环 6-H), 9.54 (1H, s, 吡啶环 2-H)。 ^{13}C NMR 见表 1。MS m/z : 469 (M^+ -肉桂酸), 346 (469-烟酸), 328 (346- H_2O), 310 (328- H_2O), 161, 148, 147, 131 (基峰), 124, 123, 106, 105。据以上光谱数据推定化合物 (1) 为加加明。经薄层层析〔展开剂, A: 丙酮-石油醚 (2:3); B: 甲醇-氯仿 (1:19), C: 甲醇-水 (4:1), 以下所使用展开剂相同〕与标准品对照 R_f 值完全一致, 混合熔点不下降。

化合物 (2), mp 158—160/190—194 $^{\circ}\text{C}$ 。分子式 $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_7$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm ($\lg \epsilon$): 219 (3.84)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3485 (OH), 1708 (C=O), 1640 (C=C), 1232 (C-O-C)。 ^1H NMR δ (ppm): 0.95, 0.97 (各 3H, d, J = 6.5 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.40 (3H, s, 19-Me), 2.00 (3H, s, 18-Me), 2.32 (3H, s, $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}$), 2.52 (3H, s, 21-Me), 3.89 (1H, m, 3 α -H), 5.01 (1H, dd, J = 9, 6 Hz, 12 α -H), 5.35 (1H, m, 6-H), 6.21 (1H, br.s, $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}$)。 ^{13}C NMR 见表 1。MS m/z : 490 (M^+), 475 (490-Me), 472 (490- H_2O), 443 (490-COMe), 439 (475-2 H_2O), 421 (439- H_2O), 362 (480-莽草酸), 344 (362- H_2O), 326 (344- H_2O), 319 (362-COMe), 301 (319- H_2O), 283 (301- H_2O), 265 (283- H_2O), 247 (265- H_2O), 175, 161, 121, 111 (基峰), 83, 44。据以上光谱数据推定化合物 (2) 为告达庭。经薄层层析与标准品对照 R_f 值完全一致, 混合熔点不下降。

化合物 (3), mp 265—268 $^{\circ}\text{C}$ 。分子式 $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_7$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm ($\lg \epsilon$): 202 (3.71)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3508 (OH), 3478 (OH), 1732, 1705 (C=O), 1240 (C—O—C)。 ^1H NMR δ (ppm): 1.40 (3H, s, 19-Me), 1.92 (3H, s, 18-Me), 2.08 (3H, s, 21-Me), 2.48 (3H, s, COMe), 3.86 (1H, m, 3 α -H), 4.96 (1H, dd, J = 10, 6 Hz, 12 α -H), 5.33 (3H, m, 6-H)。 ^{13}C NMR 见表 1。MS m/z : 422 (M^+), 379 (422-COMe), 362 (422-AcOH), 344 (362- H_2O), 326 (344- H_2O), 319 (362-COMe), 311 (326-Me), 301 (319- H_2O), 293 (311- H_2O), 283 (301- H_2O), 265 (283- H_2O), 175, 163, 44。据以上光谱数据推定化合物 (3) 为萝藦甙元。经薄层层析与标准品对照 R_f 值完全一致。混合熔点不下降。

化合物 (4), mp 147—149 $^{\circ}\text{C}$ 。分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_7$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm ($\lg \epsilon$): 204 (4.22), 217 (4.16), 223 (4.19), 280 (4.36)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450 (OH), 1705 (C=O), 1632 (C=C), 1575, 1490, 1450 (苯环), 1280 (C-O-C)。 ^1H NMR δ (ppm): 1.43 (3H, s, 19-Me), 2.07 (3H, s, 18-Me), 2.52 (3H, s, 21-Me), 3.70 (1H, m, 3 α -H), 5.01 (1H, m, 6-H), 5.14 (1H, dd, J = 9, 6 Hz, 12 α -H), 6.88 (1H, d, J = 16 Hz, Ar-CH=CH-), 7.30—7.70 (5H, Ar-H \times 5), 8.03 (1H, J = 16 Hz, Ar-CH=CH-)。 ^{13}C NMR 见表 1。MS m/z : 467 (M^+ -COMe),

449 (467-H₂O), 431(449-H₂O), 362(M⁺-肉桂酸), 344 (362-H₂O), 329 (344-Me), 319 (362-COMe), 311 (329-H₂O), 301 (319-H₂O), 293 (311-H₂O), 283 (301-H₂O), 175, 163, 148, 147, 131 (基峰), 44。据以上光谱数据推定化合物(4)为甾底甙元。经薄层层析与标准品对照R_f值完全一致, 混合熔点不下降。

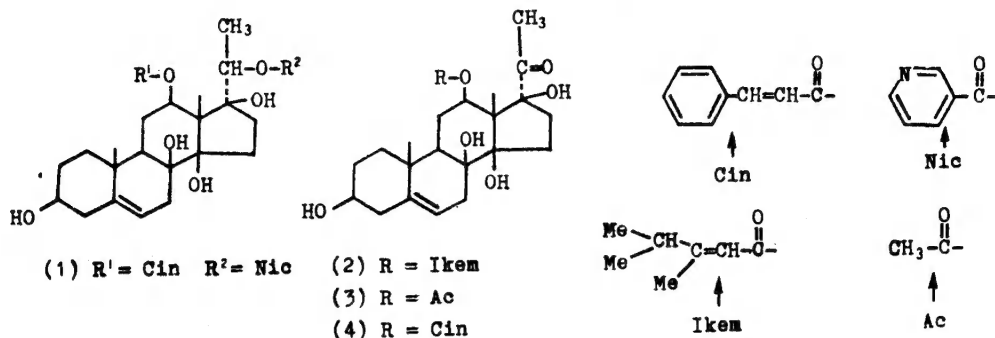


表1 化合物(1)、(2)、(3)、(4)的¹³C NMR化学位移数据
Table 1 ¹³C NMR Chemical shifts of (1)、(2)、(3)、(4) in C₅D₅N

Carbon	(1)	(2)	(3)	(4)	Carbon	(1) Cin	(2) Ikem	(3) Ac	(4) Cin
1	39.0	39.1	39.2	39.2	C-1'	166.7	165.9	169.8	165.7
2	32.0	31.8	32.0	32.0	-2'	120.2	114.2	20.8	118.9
3	71.6	71.5	71.5	71.6	-3'	144.0	165.2		144.9
4	43.2	43.0	43.2	43.3	-4'	135.8	38.1		134.8
5	140.2	140.1	140.3	140.4	-5'	128.5	21.0		128.5
6	118.5	118.3	118.4	118.4	-6'	129.3	20.9		129.2
7	33.7	33.7	33.7	33.8	-7'	130.5	16.5		130.6
8	74.6	73.5	74.4	74.4	-8'	129.0			129.2
9	44.1	44.4	44.5	44.7	-9'	128.2			128.5
10	37.3	37.3	37.3	37.4					
11	25.7	24.9	24.8	25.0		Nic			
12	74.7	74.3	73.4	72.6	C-1''	153.7			
13	57.1	58.0	57.9	58.0	-2''	126.9			
14	87.5	89.3	89.4	89.5	-3''	137.3			
15	34.1	34.7	34.8	34.8	-4''	123.8			
16	34.9	32.9	32.8	32.9	-5''	151.6			
17	88.9	92.1	92.4	92.4	-6''	164.6			
18	11.4	10.7	10.3	10.6					
19	18.2	18.3	18.3	18.4					
20	76.4	209.7	210.0	209.2					
21	15.4	27.6	27.5	27.5					

致谢 本样品由江苏盐城药品检验所李明善提供, 所有光谱数据由我室仪器组测试。

参考文献

- 中国科学院植物研究所主编. 中国高等植物图鉴, 第三册. 北京: 科学出版社, 1974, 473
- 龚树生, 阎汝南, 党毅等. 老年医学杂志 1983; 30, 30-36
- 龚树生, 姚宽路, 党毅等. 北京中医学院学报 1983; 2, 193-197
- 龚树生, 陶君娣, 柳彩环等. 中药通报 1986; 11, 50-52